Über die

Chlorphosphine der aliphatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Guichard

aus Burg bei Magdeburg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0164

Über die

Chlorphosphine der aliphatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Guichard

aus Burg bei Magdeburg.

AGAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

der Verfasser.

Einleitung.

Sowie sich vom Ammoniak durch Eintritt von Kohlenwasserstoffresten an Stelle von Wasserstoff die Aminbasen ableiten, gelangt man auf dieselbe Weise beim gasförmigen Phosphorwasserstoff zu den Phosphinen. Je nachdem ob ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome des Phosphorwasserstoffs durch Radikale ersetzt sind, erhält man die primären, sekundären und tertiären Phosphine. Es können Kohlenwasserstoffreste sowohl der aliphatischen wie aromatischen Reihe in den Phosphorwasserstoff eintreten.

Geht man anstatt vom Phosphorwasserstoff von der analogen Chlorverbindung des Phosphors, dem Phosphortrichlorid, aus und ersetzt in diesem die Chloratome der Reihe nach durch Kohlenwasserstoffreste, so bekommt man ebenfalls primäre und sekundäre Verbindungen, welche Chlorphosphine genannt werden; durch weitere Ersetzung auch des letzten Chloratoms würde man wiederum zu den oben erwähnten tertiären Phosphinen gelangen.

Die Phosphine der aliphatischen Reihe, mit welchen A. W. Hofmann sich eingehend beschäftigt hat, lassen sich auf folgende Arten darstellen.

Man erhitzt nach Hofmann die Alkyljodide mit Jodphosphonium und Zinkoxyd, wodurch man zu den primären und sekundären Phosphinen gelangt:

$$2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,P(C_2H_5)H_2 \cdot HJ + H_2O + ZnJ_2,$$

$$2\,C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2H \cdot HJ + H_2O + ZnJ_2.$$

Aus den hierbei gebildeten jodwasserstoffsauren Salzen der Phosphine erhält man das primäre Phosphin durch Behandeln des Produktes mit Wasser; das sekundäre wird durch Natronlauge frei gemacht.

Tertiäre Phosphine entstehen aus Phosphortrichlorid und Zinkäthyl:

$$2\,PCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,P(C_2H_5)_3 + 3\,ZnCl_2;$$

oder unter bestimmten Bedingungen aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, wobei sich nebenbei quaternäre Verbindungen bilden:

$$PH_3 + 3\,C_2H_5J = P(C_2H_5)_3 + 3\,HJ,$$

oder schliesslich nach Thénard aus Phosphorcalcium und Alkyljodid.

Das Anfangsglied der Phosphine, das primäre Methylphosphin, ist ein Gas, während die übrigen Phosphine Flüssigkeiten darstellen, welche sehr leicht flüchtig sind, und sich durch einen betäubenden, unangenehmen Geruch auszeichnen. Die Anfangsglieder zeigen zum Sauerstoff eine so grosse Affinität, dass sie sich an der Luft entzünden.

Die Phosphine zeichnen sich durch grosse Additionsfähigkeit aus; entsprechend der Maxivalenz des Phosphors vermögen sie noch zwei Atome Chlor und Brom zu addieren und bilden so Dichloride R_3PCl_2 und Dibromide R_3PBr_2. *)

*) R = Radikal.

Ferner entsteht durch Aufnahme von Schwefel das betreffende Sulfid R_3PS, welches analog dem Phosphinoxyd R_3PO zusammengesetzt ist. Wird zu den tertiären Phosphinen R_3P ein Molekül Alkyljodid RJ hinzugefügt, so entsteht die quaternäre Verbindung, das Tetraalkylphosphoniumjodid R_4PJ, welchem ein Hydroxyd, das Tetraalkylphosphoniumhydroxyd $R_4P \cdot OH$ entspricht, das sich als Base an Stärke dem Kaliumhydroxyd an die Seite stellen kann.

Die Phosphine sind in Wasser unlöslich. Sie besitzen die Eigenschaft, mit Säuren sich direkt zu verbinden; aber ihre Basicität ist nur sehr gering, denn jene Salze werden, wie bereits oben bei der Darstellung der primären Phosphine dargelegt, durch Wasser leicht wieder zersetzt, während die Salze der Phosphoniumbasen beständig sind.

Durch Salpetersäure werden die Phosphine oxydiert, und zwar geben

die primären die zweibasischen Monoalkylphosphinsäuren $R \cdot PO(OH)_2$,

die sekundären die einbasischen Dialkylphosphinsäuren $R_2 \cdot PO(OH)$ und

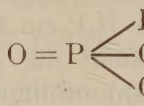
die tertiären die indifferenten Trialkylphosphinoxyde $R_3 \cdot PO$.

Diese Verbindungen kann man theoretisch von der Phosphorsäure ableiten, indem man nacheinander die Hydroxylgruppen gegen Radikale austauscht:

$$O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases};$$

$$O=P\begin{cases}R\\OH\\OH\end{cases}; \qquad O=P\begin{cases}R\\R\\OH\end{cases}; \qquad O=P\begin{cases}R\\R\\R\end{cases}.$$

Von diesen Sauerstoffverbindungen haben für die nachfolgende Arbeit die ersteren ein besonderes Interesse.



Es sind diese Säuren von Hofmann durch Einleiten der primären Phosphine in rauchende Salpetersäure und Abdampfen der Lösung dargestellt worden; er beschreibt dieselben als paraffinartige weisse Massen und untersuchte folgende:

		Schmelzpunkt:
Methylphosphinsäure	$CH_3PO(OH)_2$	105° C.
Äthylphosphinsäure	$C_2H_5PO(OH)_2$	44° C.
Isopropylphosphinsäure	$iC_3H_7PO(OH)_2$	60°—70° C.
Isobutylphosphinsäure	$iC_4H_9PO(OH)_2$	100° C.
Isoamylphosphinsäure	$iC_5H_{11}PO(OH)_2$	160° C.

welche letztere Säure er als rhombische Blättchen schildert;

Önanthylphosphinsäure $C_6H_{13}CH_2 \cdot PO(OH)_2$ 106° C.

Ich habe mich mit diesen Säuren, ausgenommen der Methyl- und Önanthylverbindung, näher beschäftigt und bin zum Teil zu etwas anderen Resultaten gelangt.

Eine ausführliche Zusammenstellung von den bis jetzt dargestellten Alkylphosphinen und ihren sämmtlichen Derivaten befindet sich in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 1497. Ueber diese Reihe der Phosphine scheint von 1893 an bis jetzt nichts mehr gearbeitet worden zu sein, denn in den Inhaltsverzeichnissen der bekanntesten Zeitschriften für Chemie ist nichts Neues hierüber erwähnt.

Für die Darstellung der aliphatischen Alkylchlorphosphine haben gewisse Erfahrungen, welche

bei der Darstellung der weit eingehender bereits untersuchten aromatischen Chlorphosphine gemacht sind, die Grundlage geliefert. Die sämmtlichen aromatischen Chlorphosphine finden sich von A. Michaelis in Liebig's „Annalen der Chemie", Bd. 181, S. 265, Bd. 212, S. 203, Bd. 293, S. 193—325 und Bd. 294, S. 1—55 ausführlich beschrieben.

Bezüglich der Darstellung der aromatischen Chlorphosphine ist im Allgemeinen hervorzuheben, dass sie erhalten werden durch Hindurchleiten von Kohlenwasserstoff und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr; nach der Reaktion von Friedel und Crafts, indem man den betreffenden Kohlenwasserstoff mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chloraluminium kocht; und drittens durch Erhitzen von einer aromatischen Quecksilberverbindung mit Phosphortrichlorid im Schiessrohr auf 200°—250° C.

Diese letztgenannte Methode hatte A. Michaelis *) bereits 1880 für die aliphatische Reihe angewandt. Er liess auf Quecksilberdiäthyl Phosphortrichlorid im Schiessrohr einwirken und erhielt hierbei das gewünschte Alkylchlorphosphin, jedoch erschwerte die intermediäre Bildung von Äthylquecksilberchlorid C_2H_5HgCl und das hartnäckige Anhaften von Phosphortrichlorid erheblich die Reindarstellung. Durch Erhitzen auf eine höhere Temperatur wurde das Äthylquecksilberchlorid zerstört und durch häufiges Fraktionieren das Phosphortrichlorid beseitigt. Den Siedepunkt des Äthylchlorphosphins gab er zu 110° C. an. Er stellte dann durch Addition von Chlor das Tetrachlorid dar, wies auf dessen Zersetzung durch Erhitzen hin und erhielt ferner noch das Oxychlorid durch Behandeln des Tetrachlorids mit Wasser. Auch unter-

*) Ber. XIII, 2174.

suchte A. Michaelis das Isopropylchlorphosphin und fand die Siedetemperatur desselben bei 135 ° C. Er wies noch in jenem Bericht auf die wahrscheinliche Ersetzung des zweiten Chloratoms im Phosphortrichlorid durch ein organisches Radical hin, wodurch Dialkylmonochlorphosphine zu erhalten seien; auch würden sich aus den Chlorphosphinen wahrscheinlich phosphinige Säuren und die von A. W. Hofmann schon dargestellten Phosphine und Phosphinsäuren erhalten lassen.

Die durch diese Ausführungen eröffnete Perspektive habe ich des Weiteren verfolgt und die hierbei gemachten Erfahrungen in der nachstehenden Abhandlung dargelegt.

Experimenteller Teil.

Monoalkyldichlorphosphine.

$$R - P = Cl_2.$$

Zur Darstellung der Monoalkyldichlorphosphine schmolz ich einen Teil Quecksilberdialkyl und drei Teile frisch destilliertes Phosphortrichlorid in Schiessröhren ein und erhitzte das Gemisch vier Stunden auf 240° C. Bei späteren Versuchen steigerte ich die Temperatur auf 250° C. und die Zeit auf sechs Stunden, wodurch ich bessere Ausbeuten erlangte. Beim Öffnen zeigten die Röhren im Allgemeinen nur einen geringen Druck; bei den Propylverbindungen war er etwas höher, bei den Äthylverbindungen noch stärker wegen des gebildeten gasförmigen Butans. Der Inhalt der Röhren bestand aus einer zumeist klaren, farblosen, hie und da jedoch gelblich bis bräunlich gefärbten Flüssigkeit und einer festen Masse, welche in Mengen Krystallblättchen aufwies und schwarz gefärbt war.

Da mir die Natur der gebildeten Alkylchlorphosphine zu wenig bekannt war, und ich, bei der Amylverbindung anfangend, eine Zersetzung der Körper bei der Destillation befürchtete, fraktionierte ich zu Anfang die Flüssigkeiten, welche zuvor schnell durch ein Wattebäuschchen in den betreffenden Kolben filtriert, unter vermindertem Druck und

im Kohlensäurestrom. Später aber machte ich die Wahrnehmung, dass meine Vermutung nicht eintraf, so dass mir das weitere Arbeiten erleichtert wurde. Mein Hauptaugenmerk richtete ich stets darauf, dass sämmtliche Apparate, wie Kolben, Kühler, Pferdchen und Fraktionsröhren, völlig trocken waren und dass die Fraktionsröhren nach der Beendigung der Destillation so schnell als möglich verschlossen wurden resp. der Inhalt in gut schliessende Glasstöpselflaschen umgefüllt wurde, da die Alkylchlorphosphine die Gummistopfen stark angriffen; denn schon die geringste Menge Feuchtigkeit genügte, dass sich die betreffenden Flüssigkeiten gelb färbten, welche Färbung durch die Wechselwirkung von gebildeter phosphiniger Säure mit dem Chlorphosphin entstand. Auch nahm ich späterhin, um das Phosphortrichlorid besser zu beseitigen, Fraktionskolben nach Linnemann.

Bei der Destillation selber verfuhr ich immer so, dass ich zuerst drei Fraktionen erhielt, von welchen die erste die Hauptmenge des Phosphortrichlorids nebst dem gebildeten Kohlenwasserstoff, die zweite die Hauptmenge des Monoalkyldichlorphosphins nebst etwas Phosphortrichlorid enthielt und die letzte aus Alkylchlorphosphin und höher siedenden Anteilen bestand. Jede einzelne Portion unterwarf ich dann wiederum mehrmals der sorgfältigsten Fraktionierung, wobei ich genau beobachtete, bei welchen Temperaturen die einzelnen Anteile übergingen. Zu Anfang hatte ich, um die eigentliche Siedetemperatur des Monoisoamyldichlorphosphins festzustellen, viele Analysen der einzelnen Fraktionen nötig. Späterhin untersuchte ich bei den Isoverbindungen hauptsächlich die Anteile, welche circa 20°—30° C. niedriger lagen, als die Siedetemperatur der nächst höher liegenden Alkylverbindung. Dann nahm ich schnell

im Pyknometer das specifische Gewicht der Flüssigkeiten und verarbeitete die reinen Anteile zu der phosphinigen Säure, während ich zu den anderen Verbindungen weniger reine Destillate verwenden konnte.

Um festzustellen, dass wirklich Monoalkyldichlorphosphine vorlagen, verfuhr ich in der Weise, dass ich wenige Tropfen in Wasser brachte, wobei sich unter Erwärmung das Alkylchlorphosphin in Wasser löste; es entstand dabei ein ausgeprägter Geruch nach Alkylphosphinen. Bei dieser Behandlung mit Wasser musste also, analog der Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid, Chlor gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht sein, und infolge dessen eine der Phosphorigensäure analoge Säure mit einem organischen Radikal sich gebildet haben, was auch durch Reduktion von Sublimat zu Calomel nachgewiesen wurde; ebenfalls wurde Silbernitrat, zumal bei Gegenwart von Ammoniak, stark reduciert.

Die Monoalkyldichlorphosphine sind leichtbewegliche, klare Flüssigkeiten von scharfem und unangenehmem Geruch, sie ziehen begierig Wasser an und werden dadurch sehr leicht gelb gefärbt; an der Luft rauchen sie. Sie sind leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther, mit Petroläther mischen sie sich trübe. Sowohl in Wasser wie in gewöhnlichem Alkohol lösen sie sich unter Erwärmen, indem sie durch Umsetzung in phosphinige Säure übergehen.

Die Alkylchlorphosphine zeichnen sich durch grosse Additionsfähigkeit aus, so z. B. nehmen sie, der Maxivalenz des Phosphors entsprechend, zwei Atome Chlor auf und bilden das Tetrachlorid, oder zwei Atome Brom, sowie je ein Atom Sauerstoff oder Schwefel, wodurch Oxychloride resp. Sulfochloride gebildet werden. Bezüglich der Constitution der

Monoalkyldichlorphosphine ist hervorzuheben, dass im Phosphortrichlorid ein Chloratom durch einen Alkylrest ersetzt ist:

$$Cl-P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}, \quad R-P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}, \quad (iC_5H_{11})P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}.$$

Der Alkylrest ist sehr fest am Phosphor gebunden, so dass er z. B. nur bei hoher Temperatur durch Salpetersäure abgespalten werden kann.

Das specifische Gewicht der Monoalkylchlorphosphine ist grösser als Wasser, die Flüssigkeiten sinken in Wasser sofort unter. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt resp. mit fallendem Chlorgehalt nimmt das specifische Gewicht ab.

Zugleich seien hier die Siedetemperaturen der einzelnen Monoalkyldichlorphosphine erwähnt:

	Spec. Gewicht:	Siedetemperatur bei Normaldruck:
Monoisoamyldichlorphosphin	1,1024	$iC_5H_{11}PCl_2$: 180°—183° C.,
Monoisobutyldichlorphosphin	1,1236	$iC_4H_9PCl_2$: 155°—157° C.,
Monoisopropyldichlorphosphin	1,2181	$iC_3H_7PCl_2$: 135°—138° C.,
Mononormalpropyldichlorphosphin	1,1771	$nC_3H_7PCl_2$: 140°—143° C.,
Monoäthyldichlorphosphin	1,2952	$C_2H_5PCl_2$: 114°—117° C.

Das specifische Gewicht ist bei iC_5, iC_4 und nC_3 bei einer Temperatur von 22°—25° C., bei iC_3, C_2 bei 18°—20° C. bestimmt.

Die Reaktion in den Schiessröhren verlief im Allgemeinen nach folgender Gleichung:

$$(iC_5H_{11})_2Hg + PCl_3 = iC_5H_{11}PCl_2 + C_5H_{11}HgCl.$$

Je ein Molekül Quecksilberdialkyl und Phosphortrichlorid geben je ein Molekül Monoalkyldichlorphosphin und Alkylquecksilberchlorid.

Diese Reaktion tritt beim gelinden Erhitzen ein, bei der Äthylverbindung, wenn auch sehr unvollständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur, denn in den zugeschmolzenen Röhren, in welchen sich Phosphortrichlorid und Quecksilberäthyl befand, hatten sich beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden klare Krystallblättchen gebildet.

Bei höherer Temperatur und bei längerem Erhitzen erfolgt eine Spaltung des Alkylquecksilberchlorids:

$$2\,iC_5H_{11}HgCl = (iC_5H_{11})_2 + Hg_2Cl_2.$$

Es hatten sich aus zwei Molekülen Alkylquecksilberchlorid ein Molekül Dialkyl hier z. B. Diisoamyl und ein Molekül Calomel gebildet. Denn bei denjenigen Versuchen, bei welchen ich die Temperatur auf 250° C. gesteigert und sechs Stunden erhitzt hatte, bemerkte ich eine bedeutende Abnahme von Quecksilberalkylchlorverbindung. Diese Quecksilberverbindung ist nämlich in dem Gemisch von Phosphortrichlorid und Alkylchlorphosphin löslich, gelangt so in die Fraktionskolben und schlägt sich beim Fraktionieren auf die Wände des Glasapparates als weisser Belag nieder, welcher beim stärkeren Erhitzen zuerst gelb, dann braungelb wird. Ferner ist in den Schiessröhren nebenbei noch folgende Reaktion eingetreten:

$$(iC_5H_{11})_2Hg + 2\,PCl_3 = 2\,iC_5H_{11}PCl_2 + HgCl_2.$$

Ein Molekül Quecksilberalkyl und zwei Moleküle Phosphortrichlorid ergeben zwei Moleküle Mono-

alkyldichlorphosphin und ein Molekül Sublimat. Diese Umsetzung muss ich deshalb annehmen, weil ich in jenem schwarzen Rückstande, welcher sich in den Schiessröhren gebildet hatte, Sublimat gefunden habe.

Zur Untersuchung dieses Rückstandes verfuhr ich folgendermassen:

Ich wusch den Rückstand gleich nach dem Öffnen der Röhren und Beseitigung der Flüssigkeit mit wasserfreiem Petroläther aus und zwar so lange, bis der ablaufende Petroläther keine Chlorreaktion mehr zeigte. Hierdurch beseitigte ich das anhaftende Phosphortrichlorid, welches reducierend auf das eventuell gebildete Sublimat einwirken konnte. Dann wusch ich den Rückstand mit Wasser, bis wiederum keine Chlorreaktion im Waschwasser mehr eintrat. Durch Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure wies ich im Waschwasser das Sublimat nach, denn solches nur konnte durch Behandeln mit Wasser in Lösung gegangen sein. Nachdem nun jede Spur von Quecksilberchlorid beseitigt war, digerierte ich den Rückstand mit frisch bereitetem starken Chlorwasser. Im Filtrat konnte ich wiederum Sublimat nachweisen, da durch die Behandlung mit Chlorwasser der vorhandene Calomel in Quecksilberchlorid übergegangen war. Der unlösliche Rückstand bestand nur aus amorpher Kohle; eine Prüfung auf amorphen Phosphor ergab kein Resultat.

Bei der Untersuchung auf Sublimat und Calomel ergab sich, dass Calomel in bei weit grösserer Menge gebildet war: ein Zeichen dafür, dass der eigentliche Verlauf der Reaktion nach der oben zuerst genannten Formel vor sich gegangen war:

$$(iC_5H_{11})_2Hg + PCl_3 = iC_5H_{11}PCl_2 + iC_5H_{11}HgCl$$

$$2iC_5H_{11}HgCl = (iC_5H_{11})_2 + Hg_2Cl_2.$$

Dass letztere Reaktion wirklich so von Statten gegangen ist, kann ich noch aus folgender Erscheinung entnehmen:

Als ich die Schiessröhren, in welchen meine Äthylverbindung sich befand, mittelst Bunsenbrenners öffnete, entzündete sich das aus der Öffnung entweichende Gas und brannte weiter, bis der Druck in der Röhre völlig nachgelassen hatte, ein Zeichen dafür, dass sich hierbei Butan gebildet hatte. Bei den Versuchen mit Alkylverbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt trat diese Erscheinung nicht ein, da sich bei Anwendung von Propyl-, Butyl- und Amylverbindung bereits flüssige Kohlenwasserstoffe bilden. Leider war es mir nicht möglich, die Kohlenwasserstoffe in den Vorfraktionen bei der Zersetzung derselben mit Wasser nachzuweisen; denn hierbei entstand in der Regel so starke Erwärmung, dass dabei die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe verdampften. In einzelnen Fällen, wenn ich zur Zersetzung der Alkylchlorphosphine nur wenig Wasser nahm und zwar etwas vorgewärmtes, entstand Selbstentzündung, wahrscheinlich hervorgerufen durch gebildete Phosphorwasserstoffe oder Phosphine.

Zu erwähnen sei noch zur Kenntnis der Bereitungsweise der Alkylchlorphosphine, dass ich das Quecksilberdialkyl und Phosphortrichlorid direkt in die Schiessröhren hineinwog und dieselben sofort zuschmolz, damit das Phosphortrichlorid keine Feuchtigkeit anzog. Auch musste dasselbe frisch destilliert, also vollkommen salzsäurefrei sein. Ich nahm auf je eine Röhre bei C_3, C_4 und C_5 20,0 g Quecksilberdialkyl und 60,0 g Phosphortrichlorid, während ich bei der Äthylverbindung nur 15,0 g auf 45,0 g Phosphortrichlorid einwirken liess, da hier durch das gebildete Butan der Druck stärker war. Von 150 bis 200 g Quecksilberverbindung ausgehend, erhielt ich

ungefähr 1—3 ccm reines Monoalkyldichlorphosphin. Von den Fraktionen, welche sich in der Nähe des eigentlichen Siedepunktes befanden, aber durch Phosphortrichlorid oder höher siedende Anteile verunreinigt waren, erhielt ich ungefähr 10—20 ccm. Mit Ausnahme des Quecksilberdiäthyl, welches im Handel käuflich, habe ich mir die Quecksilberalkyle selbst dargestellt. Im Allgemeinen erhielt ich gute Ausbeuten, nur bei den Quecksilberdiisopropyl war dieselbe so gering, dass es mir des hohen Preises des Isopropyljodids wegen nicht möglich war, alle analogen Verbindungen des Isopropyldichlorphosphins darzustellen.

Die Schmelzröhren mussten von bester Qualität sein, weder zu stark- noch zu dünnwandig und vor allen Dingen sorgfältigst zugeschmolzen. Trotzdem passierte es mir, dass einige Schiessröhren im Ofen explodierten und zwar schon bei einer Temperatur von 150°—180° C. Einmal gebrauchte Röhren durfte ich nicht wieder verwenden, da dieselben kaum zugeschmolzen werden konnten: das Glas hatte eine krystallinische Struktur angenommen.

Bei der Analyse der Monoalkyldichlorphosphine verfuhr ich folgendermassen:

Ich bestimmte nur das Chlor. In einer Kugelkapillare wog ich eine bestimmte Menge Substanz ab und brachte sie in eine gut schliessende Glasstöpselflasche, in welcher sich aus Natriumäthylat frisch bereitete Natronlauge, mit Wasser verdünnt, befand. Durch Schütteln zertrümmerte ich die Kugelkapillare; hierbei wurde die gebildete Salzsäure sofort an das Natriumhydroxyd gebunden. Darauf filtrierte ich die Flüssigkeit, wusch das Filter gut aus, versetzte sie mit einem Überschuss von chlorfreier Salpetersäure und setzte zur Genüge Silbernitrat hinzu. Meistens trat eine Bräunung des Nieder-

schlages ein, welcher Übelstand durch Versetzen des Niederschlages mit einer grösseren Menge Salpetersäure beseitigt wurde. Im Übrigen verfuhr ich wie bei jeder anderen quantitativen Chlorbestimmung.

Die Reindarstellung gestaltete sich am schwierigsten bei den Alkylchlorphosphinen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, da die Siedepunkte des Phosphortrichlorids und der betreffenden Alkylchlorphosphine wenig auseinanderliegen, so z. B.:

Phosphortrichlorid 78 ° C. und
Äthylchlorphosphin 114°—117 ° C.

Die Chlorbestimmungen der Monoalkyldichlorphosphine ergaben folgende Resultate:

Monoisoamyldichlorphosphin $(iC_5H_{11})PCl_2$:

0,3185 g Substanz gaben 0,5278 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 41,19 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 41,04 %	41,19 %

Monoisobutyldichlorphosphin $(iC_4H_9)PCl_2$:

a. Fraktion 155 °—160 ° C. siedend:

0,1574 g Substanz gaben 0,2873 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 45,08 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 44,65 %	45,08 %

b. Fraktion, aus obiger durch Destillation nochmals gewonnen, 155 °—157 ° C. siedend:

0,3912 g Substanz gaben 0,7285 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 44,24 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 44,65 %	44,24 %

Monoisopropyldichlorphosphin $(iC_3H_7)PCl_2$:

0,2498 g Substanz gaben 0,4934 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 48,83 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 48,97 %	48,83 %

Mononormalpropyldichlorphosphin $nC_3H_7PCl_2$:

0,2436 g Substanz gaben 0,4774 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 48,48 % Cl.

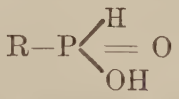
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 48,96 %	48,48 %

Monoäthyldichlorphosphin $C_2H_5PCl_2$:

0,3049 g Substanz gaben 0,6725 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 54,55 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 54,19 %	54,55 %

Monoalkylphosphinige Säuren.



Wie schon oben erwähnt, lösten sich die Alkylchlorphosphine unter geringer Entwicklung von alkylierten Phosphorwasserstoffen in Wasser auf, bei welchem Prozess das Wasser sich stark erwärmte. Voraussichtlich waren bei diesem Vorgange der Hauptsache nach die Chloratome gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht worden, analog wie bei der Behandlung von Phosphortrichlorid mit Wasser. Als Nebenprodukt musste offenbar Salzsäure entstanden sein. Dass ich es nun mit einer phosphinigen Säure zu thun hatte, erkannte ich an der Reduktion von Sublimat zu Calomel und der Schwärzung durch Silbernitrat bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Es lag also somit ein Abkömmling der phosphorigen Säure vor. Um nun die nicht erstarrenden alkylphosphinigen Säuren rein zu erhalten, verdampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, wobei zugleich mit dem Wasserdampf auch die Salzsäure entwich und brachte den Rückstand in einen evakuierten Exsikkator, in welchem sich ausser concentrierter Schwefelsäure ein Gefäss mit Kalihydrat befand, um jede Spur von Salzsäure wegzunehmen. Anfangs fand ich bei der Analyse stets zu viel Phosphor, einen Gehalt, welcher in der Mitte zwischen dem der gesuchten alkylphosphinigen Säure und phosphorigen Säure

lag. Ich hatte den Fehler begangen, kein ganz reines Material genommen zu haben. Als ich von ganz reinen Alkylchlorphosphinen ausging, erhielt ich auch auf den gewünschten Phosphorgehalt stimmende Analysen.

Die alkylphosphinigen Säuren sind klare, syrupdicke, sauer reagierende Flüssigkeiten, welche beim starken Abkühlen krystallinisch breiig werden, aber bei ungefähr 0° C. sich schon wieder verflüssigen.

Das specifische Gewicht ist höher als Wasser:

$$iC_5H_{11}PO_2H_2 = 1{,}0613,$$
$$iC_4H_9PO_2H_2 = 1{,}0740,$$
$$iC_3H_7PO_2H_2 = 1{,}1851,$$
$$nC_3H_7PO_2H_2 = 1{,}1418,$$
$$C_2H_5PO_2H_2 = 1{,}2952,$$

iC_5, iC_4, nC_3 bei 22°—25° C. bestimmt, iC_3 und C_2 bei 18°—20° C.

Durch Oxydation mit concentrierter Salpetersäure gehen die alkylphosphinigen Säuren in die betreffenden Phosphinsäuren über.

Erhitzt man die alkylphosphinigen Säuren, so erfolgt eine Zersetzung derselben. Ich wandte zu diesem Zweck die Isoamylphosphinigesäure an, indem ich dieselbe in einem Destillationskölbchen, zuerst gelinde, später stärker erwärmte. Bereits bei 60° erfolgte eine Zersetzung, welche bei einer Temperatur von 80° bis 100° C. bedeutend zunahm. Es entwickelten sich weisse Dämpfe, und eine klare Flüssigkeit ging über unter Auftreten des betäubenden Geruches nach Alkylphosphin. Ich steigerte das Erhitzen bis auf 135° C.; darauf liess ich die Flüssigkeit im Kolben erkalten, wobei Erstarren des Inhalts eintrat.

Nun untersuchte ich die erhaltenen Produkte. Die übergegangene Flüssigkeit zeigte, wie erwähnt, den Geruch eines Phosphins; der Siedepunkt der-

selben lag bei 106°—108° C., bei welcher Temperatur das Isoamylphosphin ebenfalls siedet. Die übergegangene Flüssigkeit, mit Salpetersäure versetzt, erwärmte sich stark unter Selbstentzündung, und, mit der Säure eingedampft, resultierten Krystallblättchen, welche bei 160° C. schmolzen; die Krystallblättchen waren Isoamylphosphinsäure, welche in reinem Zustande bei 166° C. schmilzt.

Einen Teil des Kolbeninhalts löste ich in Wasser, kochte die Lösung, liess sie verdunsten und trocknete die resultierenden Krystallschuppen auf einem Thonteller, abgesaugt im Exsikkator. Der Schmelzpunkt lag bei 165° C., woraus ebenfalls auf Bildung von Isoamylphosphinsäure zu schliessen ist.

Durch das Erhitzen der isoamylphosphinigen Säure war danach folgende Spaltung eingetreten:

$$3(iC_5H_{11})PO_2H_2 = (iC_5H_{11})PH_2 + 2(iC_5H_{11})PO(OH)_2.$$

Drei Moleküle alkylphosphinige Säure lieferten ein Molekül Alkylphosphin und zwei Moleküle Alkylphosphinsäure.

Beim nochmaligen Erhitzen des fest gewordenen Kolbeninhalts schmolz derselbe bei 55°—60° C. Bei 130°—220° C. fand gelindes Sieden statt; bei 221° C. wurde dasselbe stärker, und bei 225° C. blieb die Temperatur längere Zeit dieselbe, indem das Sieden sich verstärkte. Es war beständig der Geruch nach Phosphin wahrnehmbar, die Flüssigkeit wurde allmählich trübe, und nur noch wenige Tropfen gingen über. Im Kolben entstand zuletzt eine feste Masse, welche ich näher untersuchte. Durch Chlorbaryum entstand in der wässerigen Lösung ein weisser Niederschlag, der in Salzsäure löslich war; Silbernitrat fällte einen in Salpetersäure löslichen weissen Niederschlag.

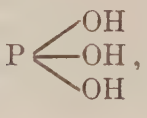
Ammoniummolybdänat gab in der Kälte keinen gelben Niederschlag, derselbe trat erst auf Zusatz von Salpetersäure und Kochen der Lösung ein. Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass die Spaltung weiter vor sich gegangen und zuletzt Pyro- und Metaphosphorsäure gebildet worden waren. Der Zerfall der Säure ist ein analoger wie der bei den phosphinigen Säuren der aromatischen Reihe.

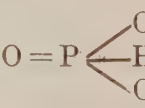
Die alkylphosphinigen Säuren sind in Wasser mässig leicht löslich; mit einer gleichen Menge Wasser gemischt, findet jedoch noch keine Lösung der Säuren statt; ferner mischen sie sich leicht mit Alkohol und Äther.

Die Alkalisalze dieser Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich; man kann sie nur durch berechnete Mengen der Säure und des Alkalihydroxyds und Abdampfen der Lösung gewinnen. Die alkalischen Erden gaben mit den alkylphosphinigen Säuren in neutraler Lösung weisse Trübungen. Essigsaures Blei fällt in concentrierter Lösung bei Gegenwart von Essigsäure weisses, unlösliches alkylphosphinigsaures Blei. Durch Eisenchlorid fiel aus der wässrigen Lösung der Säure ein weisser, schwerer Niederschlag, welcher in verdünnter Salzsäure löslich war.

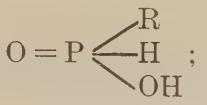
Die Salze der alkylphosphinigen Säure leiten sich von der unsymmetrischen phosphorigen Säure ab. Die phosphorige Säure existiert in ihren Derivaten, wie bekannt, sowohl in symmetrischer wie in unsymmetrischer Form:

symmetrisch: unsymmetrisch:





Ersetzt man in der unsymmetrischen Säure eine Hydroxylgruppe durch den Alkylrest, so gelangt man zu den alkylphosphinigen Säuren:



dementsprechend kann nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden.

Die Analysen der betreffenden Salze ergaben auch, dass nur ein Wasserstoff durch Metall substituiert war, eine zweite Salzart habe ich nicht erhalten können.

So z. B. löste ich reine Amylphosphinigesäure in einem Ueberschuss von wässerigem Ammoniak, verdampfte auf dem Wasserbade, trocknete das erhaltene weisse, amorphe Salz einige Tage im Exsikkator und analysierte es, indem ich darin mittelst Platinchlorid das Ammoniak bestimmte.

0,2245 g Substanz gaben 0,3011 g Platinammoniumchlorid, entsprechend einem Gehalte von 10,28 % NH_3.

Berechnet:	Gefunden:
$NH_3 = 10{,}40$ %	10,28 %

Das Ammoniumplatinchlorid glühte ich in einem Tiegel und erhielt 0,1356 g metallisches Platin, entsprechend einem Gehalte von 10,55 % NH_3.

Berechnet:	Gefunden:
$NH_3 = 10{,}40$ %	10,55 %

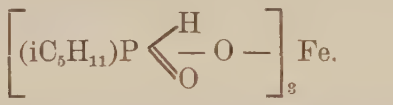
Würde das Ammoniumsalz der symmetrischen alkylphosphinigen Säure vorgelegen haben, so hätte ich anstatt 10,40 % Ammoniak 20,00 % finden müssen.

Jenes oben erwähnte Eisensalz der isoamylphosphinigen Säure wusch ich mit Wasser und führte, nachdem es genügend getrocknet, eine Eisenbestimmung aus.

0,2622 g Substanz gaben 0,0457 g Ferrioxyd Fe_2O_3, entsprechend einem Gehalte von 12,16 % Fe.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 12,14 %	12,16 %

Da hier das Ferrisalz der Säure vorliegt, so ist seine Constitution folgende:



Die Analysen der alkylphosphinigen Säuren ergaben folgende Resultate:

Phosphorbestimmung,

ausgeführt durch zwölfstündiges Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 180° bis 200° C. und nachheriges Behandeln mit Magnesiamischung.

Monoisoamylphosphinige Säure $iC_5H_{11}PO_2H_2$:

0,1584 g Substanz gaben 0,1300 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 22,91 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 22,71 %	22,91 %

Monoisobutylphosphinige Säure $iC_4H_9PO_2H_2$:

0,2140 g Substanz gaben 0,1934 g Magnesium-

pyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 25,23 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 25,40 %	25,23 %

Monoisopropylphosphinige Säure $iC_3H_7PO_2H_2$:

0.2192 g Substanz gaben 0,2229 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 28,46 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 28,70 %	28,46 %

Mononormalpropylphosphinige Säure $nC_3H_7PO_2H_2$:

0.1070 g Substanz gaben 0,1093 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 28,50 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 28,70 %	28,50 %

Monoäthylphosphinige Säure $C_2H_5PO_2H_2$:

0.2412 g Substanz gaben 0,2882 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 33,33 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 32,97 %	33,33 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Mononormalpropylphosphinige Säure:

0,2002 g Substanz gaben 0,2455 g CO_2 und 0,1567 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 33,41 % C und 8,65 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 33,33 %	33,41 %
H = 8,33 %	8,65 %

Monoalkyltetrachlorphosphine.

$$R - P \equiv Cl_4.$$

Die Monoalkyldichlorphosphine zeichnen sich durch grosse Additionsfähigkeit gegenüber dem Chlor aus, wodurch man zu den Monoalkyltetrachlorphosphinen gelangt. Zur Darstellung derselben verfuhr ich im Allgemeinen folgendermassen:

Ich brachte in ein Reagensglas einige Gramm des Alkylchlorphosphins und verschloss dasselbe mit einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Öffnung ragte eine Glasröhre fast bis zur Flüssigkeit hinab; durch diese trat ein schwacher Strom Chlorgas ein, welches zuvor sorgfältigst getrocknet war. In der anderen Öffnung befand sich ein kurzes Abzugsrohr, versehen mit einem Chlorcalciumrohr. Während des Zuleitens des Chlors kühlte ich das Reagensglas, so dass ungefähr eine Temperatur von —10° C. erreicht wurde, denn es trat hierbei starke Erwärmung ein, und schüttelte das Glas häufig um. Es bildete sich zuerst an den Wandungen des Glases eine weisse Masse, welche durch das häufige Umschwenken vermehrt wurde, bis die ganze Substanz fest geworden war.

In einem Falle constatierte ich die Gewichtszunahme, welche durch Chlor hervorgerufen war. Ich wandte 1,0013 g Monoisoamyldichlorphosphin an und behandelte es nach obiger Weise mit Chlor; diese Menge musste theoretisch um 0,4108 g an Gewicht durch

das hinzugeleitete Chlor zunehmen. Bei der ersten Wägung constatierte ich eine Zunahme von 0,3714 g, bei der zweiten eine solche von 0,4015 g, welche Quantität 1,37 % zu wenig ausmachte. Eine dritte Wägung ergab, nachdem ich weiter Chlor eingeleitet, eine Zunahme von 0,4410 g, also bereits 2,13 % zu viel. Hierbei aber hatte sich schon eine Flüssigkeit bemerkbar gemacht, ein Zeichen dafür, dass eine Spaltung eingetreten war. Man hat also bei der Bereitung der Tetrachloride den Augenblick abzupassen, in welchem das Alkyldichlorphosphin in eine feste Masse übergeführt ist, und letztere nicht wieder beginnt, dickflüssig zu werden. Wenn man dann das überschüssige Chlor durch einen trockenen Luftstrom schnell absaugt, so erscheint die Masse weiss und schneeähnlich; sie zieht begierig Feuchtigkeit an.

Eine Analyse von dieser so leicht veränderlichen Substanz auszuführen, hielt ich für wenig zweckentsprechend, ich begnügte mich daher mit der Feststellung der Gewichtszunahme durch das Chlor. Die Tetrachloride der einzelnen Alkylphosphine sahen alle gleich aus und zeigten auch gleiches Verhalten.

Die Alkyltetrachlorphosphine reagierten mit Wasser ziemlich heftig unter Erwärmung; es entstand ein schweres, klares Öl, welches aus Alkyloxychlorphosphin $RPOCl_2$ bestand. Wenn man das Gemisch über einer Flamme zum Kochen erhitzte, so fand eine weitere Reaktion statt; das Volumen der öligen Tropfen wurde geringer, und kleine Bläschen stiegen auf. Beim Verdunsten entwichen Salzsäuredämpfe. Die Flüssigkeit, zur Genüge eingedampft, hinterliess beim Erkalten eine weisse Masse von Alkylphosphinsäure, auf welche ich weiter unten zu sprechen komme. Durch Behandeln des Tetrachlorids mit Schwefeldioxyd entstehen ebenfalls die Monoalkyloxychlorphosphine.

Mit Monoisoamyltetrachlorphosphin stellte ich noch folgenden Versuch an:

Ich bereitete mir ungefähr zwei Gramm von diesem Tetrachlorid in einer Schiessröhre. Nachdem ich das überschüssige Chlor durch einen trockenen Luftstrom beseitigt hatte, schmolz ich die Schiessröhre zu und erhitzte sie zu Anfang in einem Wasserbade langsam hinauf bis zum Kochen des Wassers. Durch die Erwärmung trat eine Reaktion ein. Bei circa 50° C. wurde die Masse breiig, bei 70° C. begann sie langsam zu fliessen, bei 85° C. entwickelten sich Gasblasen, bei 95° C. war die Masse zur Hälfte flüssig. Bei 100° C. nahm die Menge der Flüssigkeit nicht mehr zu, selbst nicht nach einer Zeit von einer Viertelstunde. Am oberen kälteren Teil der Röhre condensierten sich kleine Tropfen. Nun begann ich die Erwärmung im Schwefelsäurebade, wodurch eine lebhaftere Gasentwicklung stattfand. Bei einer Temperatur von 120° C. waren bereits zwei Drittel der Substanz flüssig geworden, und bei 135° C. war alles flüssig.

Der Rohrinhalt stellte nun eine homogene, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zwei Schichten mit verschiedenem Meniskus zu erkennen gab; die obere war etwas gefärbter als zuvor, während die untere farblos erschien. Die Flüssigkeiten fraktionierte ich und fing zuerst die Anteile bis zu 100° C. auf; dann ging als zweite Fraktion eine Flüssigkeit über, welche hauptsächlich zwischen 155°—160° C. siedete. Die erste Fraktion, mit Wasser behandelt, löste sich zum Teil darin; die wässrige Lösung reagierte sauer und gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak löste. Als in Wasser unlöslicher Bestandteil blieb ein schweres Öl zurück. Von der zweiten Fraktion wurde ein Teil durch Behandeln mit Chlor

fest; diese Fraktion löste sich ebenfalls zum Teil in Wasser, während am Boden des Gefässes ein schweres Öl zurückblieb.

Da mir nur wenig Substanz zu Gebote stand, konnte ich keine näheren Untersuchungen über diese Spaltungsproducte des Isoamyltetrachlorphosphins anstellen. Vermutlich hatten sich zunächst Phosphortrichlorid und Salzsäure gebildet, da mit Silbernitrat Chlorreaktion eintrat; ferner Isoamylchlorid, da dieses bei 100° C. siedet und bei der Behandlung der ersten Fraktion mit Wasser ein schweres Öl zurückblieb. In der höheren Fraktion wurde ein Teil durch Chlor fest, was auf Isoamyldichlorphosphin schliessen lässt; ferner stimmt die Siedetemperatur der Fraktion mit der des Isoamylendichlorids 155°—160° C. überein; es blieb ja auch ein Teil der Fraktion bei der Behandlung mit Wasser unangegriffen. Die Spaltung war vielleicht nach folgender Gleichung erfolgt:

$$3\,iC_5H_{11}PCl_4 = iC_5H_{11}Cl + 2\,PCl_3 + HCl + iC_5H_{10}Cl_2 + iC_5H_{11}PCl_2.$$

Monoalkyltetrachlorphosphin-Antimonpentachlorid.

$$RPCl_4 \cdot SbCl_5.$$

Isobutyltetrachlorphosphin verteilte ich fein in Chloroform und fügte hierzu eine Lösung von Antimonpentachlorid in Chloroform; es entstand dadurch ein feines weisses Pulver. Ich sog dasselbe schnell ab und versuchte es im evacuierten Exsikkator zu trocknen. Einmal zerfloss das Pulver, selbst im Exsikkator; ein andermal gelang es mir zwar, dasselbe trocken darzustellen, aber in Berührung mit der Luft zerschmolz es sofort, so dass ich es nicht analysieren

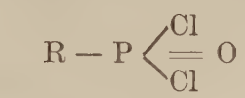
konnte. Ich führte nur den qualitativen Nachweis des Phosphors, Antimons und Chlors. In der aromatischen Reihe ist es gelungen, einen Körper der Art, $C_6H_5PCl_4 \cdot SbCl_5$ rein darzustellen.

Monoalkyldichlordibromphosphine.

$RPCl_2Br_2$.

Sowie die Monoalkyldichlorphosphine zwei Atome Chlor aufzunehmen vermögen, können sie auch zwei Atome Brom addieren. Bromdämpfe, zu den Alkylchlorphosphinen geleitet, erzeugten eine weisse schneeige Masse von Monoalkyldichlordibromphosphin, welches hydroskopisch war, mit Wasser sich erwärmte und ebenfalls Alkylphosphinsäure lieferte.

Monoalkyloxychlorphosphine.



Aus den frisch bereiteten Tetrachloriden stellte ich sofort die Alkyloxychlorphosphine dar und verfuhr dazu folgendermassen:

Durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Kupferspähne entwickelte ich einen schwachen continuierlichen Strom von Schwefeldioxyd, trocknete das Gas und liess es durch dasselbe Rohr, durch welches zuvor Chlor geströmt war, in jenes Reagensglas eintreten, in welchem das Tetrachlorid sich befand. Die schneeige Masse wurde dadurch breiig und durch häufiges Agitieren auch bald ganz und gar flüssig. Das Reagensglas kühlte ich beständig wie zuvor bei der Bereitung des Tetrachlorids, da durch das Einleiten des Schwefeldioxyds starke Erwärmung eintrat. Nachdem genügend Schwefeldioxyd eingeleitet, entfernte ich das überschüssige Gas durch einen trockenen Luftstrom und unterwarf die Flüssigkeit bei vermindertem Druck der fraktionierten Destillation, natürlich mit der Vorsicht, dass meine Apparate vollkommen lufttrocken waren.

Durch die schweflige Säure waren die Monoalkyltetrachlorphosphine in Oxychloride übergeführt worden, indem zwei Chloratome gegen ein Atom Sauerstoff aus getauscht wurden. Die Chloratome

verbanden sich mit dem Thionylrest SO unter Bildung von Thionylchlorid, welches sich durch seinen Geruch zu erkennen gab.

$$iC_5H_{11}PCl_4 + SO_2 = iC_5H_{11}POCl_2 + SOCl_2.$$

Das Thionylchlorid entwich zum Teil von selbst, zum Teil wurde es durch den Luftstrom hinweggerissen. Die letzten Anteile wurden durch die fraktionierte Destillation beseitigt. Nachgewiesen habe ich die Bildung des Thionyls dadurch, dass ich die bei der Bereitung des Oxychlorides entweichenden Dämpfe in Wasser auffing; durch Silbernitrat entstand in dieser Flüssigkeit ein weisser Niederschlag, der sich in Ammoniak löste, und Quecksilberchlorid wurde zu Calomel reduciert.

Das Isoamyloxychlorphosphin, welches ich als erstes darstellte, fraktionierte ich zu Anfang bei Normaldruck; es ging die Hauptmenge bei 218° bis 222° C. über, und das specifische Gewicht der Flüssigkeit war 1,2251. Die Analyse gab jedoch einen Chlorgehalt von 2,53 % zu wenig. Es schien mir bei der Destillation etwas Zersetzung eingetreten zu sein, deswegen fraktionierte ich die Oxychlorphosphine später stets im Vakuum.

Das specifische Gewicht und die Siedetemperaturen bei einem Drucke von 50 mm waren folgende:

Monoisoamyloxychlorphosphin	$iC_5H_{11}POCl_2$
1,1883	122°—125° C.
Monoisobutyloxychlorphosphin	$iC_4H_9POCl_2$
1,2333	104°—108° C.
Monoisopropyloxychlorphosphin	$iC_3H_7POCl_2$
1,3018	82°—84° C.
Mononormalpropyloxychlorphosphin	$nC_3H_7POCl_2$
1,3088	88°—90° C.
Monoäthyloxychlorphosphin	$C_2H_5POCl_2$
1.3675	75°—78° C.

Die Monoalkyloxychlorphosphine sind klare, etwas gelblich erscheinende, leicht bewegliche Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von scharfem Geruch. Mit Wasser erwärmt, gehen sie bald in Lösung; beim Eindampfen derselben resultiert eine weisse paraffinartige Masse, welche die betreffende Alkylphosphinsäure darstellt.

Ich bestimmte sowohl das Chlor als auch den Phosphor; beide Analysen wurden ausgeführt nach den Methoden, welche bei Bestimmung des Chlors und Phosphors in organischen Substanzen angewandt werden.

Chlorbestimmung.

Monoisoamyloxychlorphosphin:

0,3282 g Substanz gaben 0.4962 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 37,38 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37,56 %	37,38 %

Monoisobutyloxychlorphosphin:

0,3506 g Substanz gaben 0,5719 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 40,30 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 40,56 %	40,30 %

Monoäthyloxychlorphosphin:

0,2042 g Substanz gaben 0,3975 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 48,14 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 48,29 %	48,14 %

Phosphorbestimmung.

Monoisopropyloxychlorphosphin:

0,1864 g Substanz gaben 0,1270 g Magnesium-

pyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 18,99 % P.

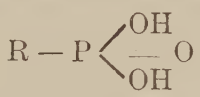
Berechnet:	Gefunden:
P = 19,25 %	18,99 %

Mononormalpropyloxychlorphosphin:

0,2918 g Substanz gaben 0,2004 g Magnesium-pyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 19,12 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 19,25 %	19,12 %

Monoalkylphosphinsäuren.



Hofmann erhielt bereits aus den Alkylphosphinen durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure Alkylphosphinsäuren, zu welchen Verbindungen ich ebenfalls nach dem schon oben angedeuteten Verfahren gelangte.

Die Alkyltetrachlorphosphine reagieren heftig mit Wasser; die Alkyloxychlorphosphine thun dies auch, sobald das Wasser erwärmt wird. Bei den Tetrachloriden werden zuerst nur zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt unter Bildung des Oxychlorids, dann treten beim Erwärmen die anderen beiden Chloratome gegen je eine Hydroxylgruppe in Wechselwirkung. Die vorherige Bildung des Oxychlorids ist wohl anzunehmen, weil zuerst ölige Tropfen entstehen, die später durch Erwärmen sich in Wasser auflösen. Die Reaktion verläuft also:

$$iC_5H_{11}PCl_4 + H_2O = iC_5H_{11}POCl_2 + 2HCl,$$
$$iC_5H_{11}POCl_2 + 2H_2O = iC_5H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Als Nebenprodukt bildet sich Salzsäure, welche durch Abdampfen der Flüssigkeit, längeres Stehenlassen auf dem Dampfbade und durch Kalihydrat im Exsikkator zu beseitigen ist. Lässt man die neu

gebildete Alkylphosphinsäure auf dem Wasserbade eindampfen, so erhält man, wie Hofmann schreibt, eine weisse paraffinähnliche, etwas weiche Masse. Sobald ich nun diese Substanz analysierte, erhielt ich nie stimmende Phosphoranalysen. Auch stimmte der Schmelzpunkt mit dem von Hofmann bezeichneten nicht überein: während Hofmann ihn auf 160° C. angab, schmolz meine Substanz stets bei 137° C. Ich verfuhr nun folgendermassen, um die Säure rein zu erhalten:

Nachdem sämtliche Salzsäure verjagt und das Wasser fast verdampft war, entfernte ich die Schale, in welcher ich arbeitete, vom Wasserbade, liess schnell erkalten und nahm, wenn sich Krystallschuppen zur Genüge gebildet hatten, dieselben heraus, um sie sofort auf einen Thonteller zu streichen. Dann liess ich die Säure, um noch jede Spur der Salzsäure zu verjagen, im Exsikkator 24 Stunden über Kalihydrat stehen, löste sie nochmals in Wasser auf und wiederholte das Verfahren von neuem. Nachdem nun die Säure ungefähr zwei Tage über Schwefelsäure ausgetrocknet war, erwies sie sich analysenrein. Auf diese Weise erhielt ich eine Isoamylphosphinsäure, welche bei 166° C. schmolz.

Die paraffinähnlich aussehende Säure enthielt stets etwas Phosphorsäure, welche sich durch Magnesiamischung nachweisen liess. Durch Behandlung der noch feuchten Krystallblättchen auf dem Thonteller wurde die anhaftende Phosphorsäure entfernt.

In einem Falle, es war bei der Amylverbindung, liess ich die Lösung der Säure an der Luft verdunsten. Es bildeten sich zuerst am Rande Krystallrosetten, später, als alles Wasser verdampft war, hatten sich schöne klare Krystalltafeln gebildet, welche dem monoklinen System anzugehören schienen.

Die Alkylphosphinsäuren stellen im allgemeinen vollkommen weisse, glänzende, etwas fettig sich anfühlende Krystallschuppen dar. Sie sind zweibasische starke Säuren, welche mit Magnesiamischung und Ammoniummolybdänat keine Reaktion geben. Die Äthyl- wie die Propylphosphinsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und sehr hydroskopisch. Bei der Butylverbindung nimmt die Wasserlöslichkeit ab, die Amylverbindung ist bereits in Wasser schwer löslich und zeigt sich nicht mehr hydroskopisch. Die Alkylphosphinsäuren sind ebenfalls in Alkohol und Äther leicht löslich.

Hier sei nochmals erwähnt, dass die Monoalkylphosphinsäuren auch durch Erhitzen der phosphinigen Säuren entstehen, wobei, wie oben erwähnt, Alkylphosphin entweicht; die im Kolben verbleibende Masse wird mit Wasser ausgekocht, filtriert, eingedampft und getrocknet. Natürlich erhält man auch aus der phosphinigen Säure durch Oxydation mit concentrierter Salpetersäure und Eindampfen auf dem Wasserbade die Monoalkylphospinsäuren.

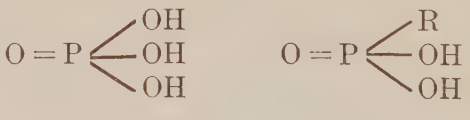
Die Schmelzpunkte der einzelnen Säuren sind bei der

Monoisoamylphosphinsäure $iC_5H_{11}PO(OH)_2$	166 ° C.
Monoisobutylphosphinsäure $iC_4H_9PO(OH)_2$	124 ° C.
Monoisopropylphosphinsäure $iC_3H_7PO(OH)_2$	71 ° C.
Mononormalpropylphosphinsäure $nC_3H_7PO(OH)_2$	66 ° C.
Monoäthylphospinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$	43 °—45 ° C.

Die Monoalkylphosphinsäuren bilden zum Teil wohlcharakterisierte Salze. Die Kalium-, Natrium-

und Ammoniumsalze sind in Wasser leicht löslich. Es existieren hiervon je zwei Salze, das saure, welches sauer reagiert, und das neutrale, welches schwach alkalisch ist. Sie haben eine weisse Farbe und entstehen durch Zusammenbringen der berechneten Quantitäten des Alkalis und der Säure und Eindampfen der Lösung. Die Erdalkalichloride erzeugen weisse Trübungen. Das Kalksalz erhielt ich als dicken weissen Niederschlag in concentrierten Lösungen durch Neutralisation mittelst Ammoniak und Ausfällen mit Chlorcalcium. Bei Anwendung von verdünnten Lösungen ist Zusatz von Alkohol nöthig. Durch Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung der Säure entsteht eine weisse Trübung; neutralisiert man aber jetzt die Lösung durch Ammoniak, so entsteht ein schwerer weisser Niederschlag, bestehend aus neutralem alkylphosphinsauren Silbersalz. Wenn man berechnete Mengen Säure auf Silbernitratlösung einwirken lässt und die Lösung verdampft, so erhält man das saure Silbersalz, welches in verdünnter Salpetersäure löslich ist. Die Alkylphosphinsäuren bilden Ester und Hydrazide. Beim starken Erhitzen zersetzen sich die Säuren unter Entwicklung von Phosphinen.

Die Monoalkylphosphinsäuren leiten sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, von der Orthophosphorsäure durch Ersatz einer Hydroxylgruppe gegen ein Radical ab:



Phosphorbestimmung.

Monoisoamylphosphinsäure $iC_5H_{11}PO(OH)_2$:

0,2118 g Substanz gaben 0,1595 g Magnesium-

pyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 20,55 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 20,39 %	20,55 %

Monoisobutylphosphinsäure $iC_4H_9PO(OH)_2$:

0,2345 g Substanz gaben 0,1937 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 23,02 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 22,46 %	23,02 %

Monoisopropylphosphinsäure $iC_3H_7PO(OH)_2$:

0,1601 g Substanz gaben 0,1455 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 25,29 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 25,00 %	25,29 %

Mononormalpropylphosphinsäure $nC_3H_7PO(OH)_2$:

0,2528 g Substanz gaben 0,2286 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 25,20 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 25,00 %	25,20 %

Monoäthylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$:

0,2563 g Substanz gaben 0,2619 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 28,50 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 28,18 %	28,50 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Monoisobutylphosphinsäure $iC_4H_9PO(OH)_2$:

0,2559 g Substanz gaben 9,3254 g Kohlensäure-

anhydrid und 0,1968 g Wasser, entsprechend einem Gehalte von 34,67 % C. und 8,51 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,85 %	34,67 %
H = 8,4 %	8,51 %

Neutrales monoisoamylphosphinsaures Silber $iC_5H_{11}PO(OAg)_2$:

0,1853 g Substanz gaben 0,1439 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 58,44 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 59,01 %	58,44 %

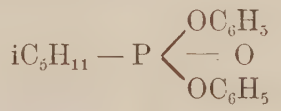
Neutrales normalpropylphosphinsaures Calcium $nC_3H_7PO_3Ca + 1H_2O$:

Calciumbestimmung.

0,3000 g Substanz gaben 0,0943 g Calciumoxyd, entsprechend einem Gehalte von 22,43 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 22,22 %	22,43 %

Monoisoamylphosphinsäurephenylester.



Auf ein Molekül Monoisoamylphosphinoxychlorid liess ich zwei Moleküle trockenes Phenolnatrium in Äther suspendiert einwirken:

$$iC_5H_{11}POCl_2 + 2\,C_6H_5ONa = iC_5H_{11}PO(OC_6H_5)_2 + 2\,NaCl.$$

Ich kochte die Mischung am Rückflusskühler einige Stunden, filtrierte die ätherische Lösung vom

gebildeten Chlornatrium ab und verdampfte sie an der Luft. Da sich etwas Isoamylphosphinsäure gebildet hatte, fügte ich zu dem Abdampfrückstand Wasser hinzu, trennte mittelst Scheidetrichters den schwereren öligen Ester von der wässrigen Lösung, nahm ersteren mit Äther auf und liess, nachdem ich die Lösung über Chlorcalcium getrocknet, den Äther im Exsikkator verdunsten.

Der Ester ist eine ölige Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser und durch dasselbe nicht zersetzt wird; er besitzt nur einen schwachen Geruch und hat eine gelbe Farbe.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2614 g Substanz gaben 0,6407 g Kohlensäureanhydrid und 0,1682 g Wasser, entsprechend einem Gehalte von 66,82 % C. und 7,11 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,10 %	66,82 %
H = 6,90 %	7,11 %

Monoisoamylphosphinsäurephenylhydrazid.

$$iC_5H_{11} - P\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ = O \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Zur Darstellung dieses Hydrazides wandte ich vier Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Monoisoamyloxychlorphosphin an:

$$4\,C_6H_5NH \cdot NH_2 + iC_5H_{11}POCl_2 =$$
$$iC_5H_{11}PO(NH \cdot NHC_6H_5)_2 + 2NH_2 \cdot NHC_6H_5 \cdot HCl.$$

Beide Flüssigkeiten löste ich in Äther und goss sie zusammen, wodurch sofort ein dicker weisser Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin ent-

stand. Die Flüssigkeit wurde abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgewaschen. Beim Verdunsten der ätherische Lösung blieb ein gelbes Öl zurück, welches beim Reiben mit einem Glasstabe fest wurde. Zur Entfernung von noch anhaftendem Phenylhydrazin behandelte ich die Masse wiederholt mit verdünnter Essigsäure, löste dieselbe dann in Alkohol und fällte sie durch viel Wasser wieder aus. Den Niederschlag sog ich mittelst der Luftpumpe schnell ab, löste ihn nochmals in Alkohol und fällte ihn abermals mit Wasser. Hierdurch erhielt ich einen weissen, sehr voluminösen Niederschlag, der, abgesogen, auf einen Thonteller gestrichen und im Exsikkator getrocknet, analysenrein war.

Monoisoamylphosphinsäurephenylhydrazid ist ein sehr leichtes, voluminöses, weisses Pulver, welches an der Luft sich gelb färbt; es ist in Äther und Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser leicht gefällt. Es schmilzt bei 134°—135° C.

Stickstoffbestimmung:

0,2264 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 17° C. 31,5 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 16,67 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,83 %	16,67 %

Monoisoamylphosphinsäureanhydrid.

$iC_5H_{11}PO_2$.

Es lag nach den Resultaten in der aromatischen Reihe der Versuch nahe, aus den Alkyloxychlorphosphinen und Alkylphosphinsäuren die An-

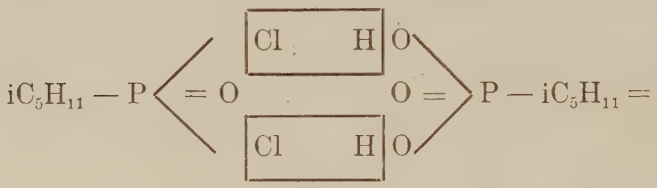
hydride der betreffenden Säuren darzustellen. Zu diesem Zweck liess ich molekulare Mengen Monoisoamyloxychlorphosphin und Monoisoamylphosphinsäure in wasserfreiem Benzol auf einander reagieren, indem ich die Mischung in einem Kolben am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzte. Die Säure löste sich bald im Benzol und es entwich Salzsäuregas. Nach zwölf Stunden hörte die Entwicklung von Salzsäure auf. Darauf destillierte ich das Benzol im Vakuum ab; es blieb ein dickes braunes Öl zurück, welches beim Erkalten feine Krystallschüppchen ausschied. Eine Reingewinnung des Anhydrids gelang mir hierbei nicht; in Äther, hoch wie niedrig siedendem Petroläther, Benzol, Chloroform, Essigäther war die Masse löslich, und das Anhydrid konnte aus der Lösung nicht abgeschieden werden.

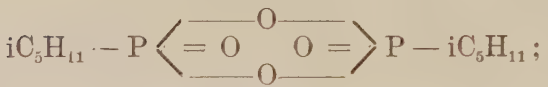
Nun stellte ich nochmals den gleichen Versuch an, indem ich diesmal nicht Benzol, sondern wasserfreien, bei 80°—81° C. siedenden Petroläther anwandte, die Lösung kochte und, nachdem keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand, den Inhalt im Kolben in einer Kältemischung ruhig stehen liess. Nach einiger Zeit hatten sich kleine Krystallrosetten gebildet, welche ich abfiltrierte, mit niedrig siedendem Petroläther abwusch und im Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid und festem Paraffin — letzteres, um den Petroläther zu absorbieren — trocknete. Dies Anhydrid stellte so kleine harte, weisse Rosetten dar, welche bei 122° C. schmolzen. Es nahm nicht sofort Wasser auf, sondern löste sich erst in schwach erwärtem Wasser wieder zu der betreffenden Phosphinsäure.

Die Bildung des Anhydrid ist nach folgender Reaktion verlaufen:

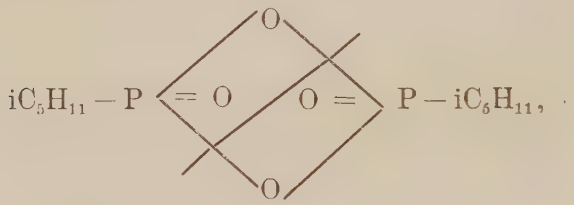
$$iC_5H_{11}POCl_2 + iC_5H_{11}PO(OH)_2 = 2(iC_5H_{11}PO_2) + 2HCl.$$

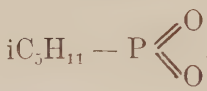
Bei der Struktur dieses Anhydrids kommen zwei Formeln in Betracht: die eine gemäss der Bildung, d. h. durch Aneinanderlagern der entstandenen Reste:





die andere von halbem Molekulargewicht, entstanden durch Spaltung des Moleküls:





Die letztere Formel ist wohl die wahrscheinlichere, da ja der Schmelzpunkt des Anhydrids sehr niedrig liegt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3352 g Substanz gaben 0,5450 g Kohlensäureanhydrid und 0,2470 g Wasser, entsprechend einem Gehalte von 44,33 % C. und 8,17 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,77 %	44,33 %
H = 8,20 %	8,17 %

Versuch zur Darstellung der Diisoamylpyrophosphorsäure.

Durch Erhitzen der Monoisoamylphosphinsäure glaubte ich zu der betreffenden Pyrosäure zu gelangen, zu welchem Zweck ich in einem Wägegläschen Monoisoamylphosphinsäure in einem Trockenschrank auf circa 180° C. zwei Stunden erhitzte. Ich hatte beim Wägen wohl die berechnete Gewichtsabnahme gefunden, machte aber zur Vorsicht noch einen Controlversuch.

Ich trocknete im evakuierten Exsikkator Monoisoamylphosphinsäure so lange, bis keine Gewichtsabnahme der Säure stattfand, d. h. bis die Säure vollkommen trocken war. Dann brachte ich in ein Wägegläschen 0,5731 g dieser Säure. Diese Menge musste entsprechend der Formel

$$\underset{2.152}{2\,iC_5H_{11}PO(OH)_2} = \underset{286}{(iC_5H_{11}PO \cdot OH)_2O} + \underset{18}{H_2O}$$

theoretisch 0,0339 g Wasser verlieren.

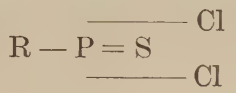
Nach zwei Stunden hatte die Substanz bei 166° C. (der Schmelztemperatur der Säure) 0,0126 g abgenommen, und veränderte dann ihr Gewicht auch bei weiterem zweistündigen Erhitzen auf 175° C. nicht mehr.

Darauf erhöhte ich die Temperatur auf 200° C. während zwei Stunden: die Substanz hatte 0,0216 g an Gewicht verloren, und bei einer Temperatur von 235° C. und einer Dauer von einer Stunde betrug der Gewichtsverlust im Ganzen 0,0258 g. Da bereits die Masse sich etwas bräunte und sich auch Spuren zu verflüchtigen schienen, hörte ich mit diesem Versuch auf.

Eine Veränderung der Säure musste wohl erfolgt sein, denn jetzt schmolz sie ungleichmässig bei

100 °—115 ° C. Die Masse sah glasig-krystallinisch aus. Von der Substanz des ersten Versuches löste ich etwas in kaltem Wasser und fällte mittelst Silbernitrat und Ammoniak das Silbersalz; bei der Analyse erhielt ich aber wieder das neutrale Salz der Monoisoamylphosphinsäure mit 59,01 % Silber, während das Silbersalz der Pyrosäure nur 43,20 % Ag ergeben haben würde. Somit war es mir nicht gelungen, die gewünschte Säure zu erhalten.

Monoalkylsulfochlorphosphine.



Es wurde bei den Alkyldichlorphosphinen schon angeführt, dass dieselben leicht Chlor und Brom aufnehmen; ähnlich verhalten sich diese Körper gegen Schwefel.

Während aber die Alkyldichlorphosphine das Chlor und Brom bereits in der Kälte addieren, geschah dieses beim Schwefel erst in der Wärme, und zwar wurde, der Maxivalenz des Phosphors entsprechend, ein Atom Schwefel aufgenommen. In eine Schiessröhre brachte ich einen Teil Alkyldichlorphosphin und drei Teile grob gepulverten Stangenschwefel, schmolz die Röhre zu und erhitzte sie zwei bis drei Stunden lang auf 120 °—125 ° C. Hierbei ging der ganze Schwefel in Lösung und krystallisierte beim Erkalten wieder aus. Darauf filtrierte ich den überschüssigen Schwefel, um ihn nicht in den Fraktionskolben hinein zu bekommen, durch ein Wattebäuschchen ab und unterwarf die Flüssigkeit der fraktionierten Destillation. Anfangs geschah dies bei Normaldruck, wodurch eine teilweise Zersetzung eintrat; es bildeten sich die widerlich riechenden Dämpfe von Mercaptanen. Zwar konnte ich das Mercaptan durch Quecksilberoxyd beseitigen, aber ich hatte dadurch Verluste und umständlicheres Arbeiten, deswegen nahm ich die Destillation ebenfalls

wie bei den Alkyloxychloriden im Vakuum vor bei einem Druck von 50 mm, wodurch keine Bildung von Mercaptanen eintrat.

Die Alkylsulfochlorphosphine sind klare, etwas gelb gefärbte Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, von zu Anfang schwachem Geruch, später aber sehr auf die Schleimhäute der Nase und Augen reizend wirkend.

Ihre specifischen Gewichte und Siedetemperaturen sind folgende:

	Spec. Gewicht:	Siede-Temperatur bei 50 mm:
$iC_5H_{11}PSCl_2$ . . .	1,1771	130 °—132 ° C.
$iC_4H_9PSCl_2$ . . .	1,2515	110 °—113 ° C.
$nC_3H_7PSCl_2$ . . .	1,2854	95 °— 98 ° C.
$C_2H_5PSCl_2$ . . .	1,3606	80 °— 82 ° C.

Sie sind gegen Wasser beständiger als die Oxychlorphosphine, da sie sich mit demselben kaum zersetzen. In Alkalien sind sie leicht löslich, indem Sulfosalze entstehen. Aus dem Ammoniumsalz erhält man mit essigsaurem Blei in essigsaurer Lösung einen schweren weissen Niederschlag von alkylsulphophosphinsaurem Blei, welches in verdünnter Salpetersäure löslich ist. Ein Alkalisalz giebt mit Barythydrat einen weissen Niederschlag, welcher in Salzsäure löslich ist. Ebenfalls vermögen sie, wie die Oxychloride, Ester und Hydrazide zu bilden.

Sowie man aus den Alkyloxychloriden durch Zersetzen mit Wasser die betreffenden Phosphinsäuren erhalten kann, gelingt dies bei den Sulfochloriden nicht, man kann auch nicht aus den Salzen die Säure darstellen, indem man sie mit einer stärkeren Säure zersetzt und mit Äther ausschüttelt, da durch den Zusatz von Säuren immer eine

Abspaltung des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff erfolgt.

Chlorbestimmung.

Monoisoamylsulfochlorphosphin $iC_5H_{11}PSCl_2$:

0,2487 g Substanz gaben 0,3457 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 34,38 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,63 %	34,38 %

Phosphorbestimmung.

Monoisobutylsulfochlorphosphin $iC_4H_9PSCl_2$:

0,2182 g Substanz gaben 0,1284 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 16,43 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,23 %	16,43 %

Schwefelbestimmung.

Mononormalpropylsulfochlorphosphin $nC_3H_7PSCl_2$:

0,1467 g Substanz gaben 0,1893 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalte von 17,65 % S.

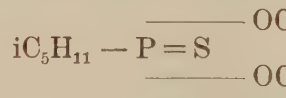
Berechnet:	Gefunden:
S = 18,07 %	17,65 %

Monoäthylsulfochlorphosphin $C_2H_5PSCl_2$:

0,4012 g Substanz gaben 0,5633 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalte von 19,24 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 19,63 %	19,24 %

Monoisoamylsulfophosphinsäureäthylester.



Den Äthylester der hypothetischen Monoisoamylsulfophosphinsäure erhielt ich aus dem betreffenden Sulfochlorid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, indem ich die Mischung mit Eis kühlte, da starke Erkitzung eintrat; es fiel hierbei ein weisser Niederschlag von Chlornatrium nieder. Durch Zusatz von genügend Wasser schied sich der Ester als klares Öl ab und konnte so mittelst eines Scheidetrichters getrennt mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet werden. Ein Versuch, den Ester zu destillieren, misslang. Er siedete bei 250 ° bis 255 ° C., zersetzte sich aber theilweise unter Bildung von Mercaptanen; auch bei vermindertem Druck trat diese Zersetzung ein.

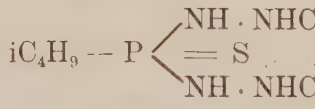
Der Ester ist eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, hat keinen unangenehmen Geruch und besitzt das specifische Gewicht von 0,9848.

Phosphorbestimmung:

0,2261 g Substanz gaben 0,1148 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend einem Gehalte von 14,15 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 13,84 %	14,15 %

Monoisobutylsulfophosphinsäurephenylhydrazid.



Sowie von dem Alkyloxychlorphosphin ein Hydrazid darstellbar ist, kann man auch von dem Alkylsulfo-

chlorphosphin ein solches erhalten. Auf ein Molekül Monoisobutylsulfochlorphosphin wandte ich vier Moleküle Phenylhydrazin an und liess dieselben in ätherischer Lösung auf einander einwirken. Es entstand anfangs nur eine Trübung; erst durch Kochen im Wasserbade wurde ein dicker Brei von salzsaurem Phenylhydrazin erzeugt. Ich filtrierte die ätherische Lösung ab und wusch den Rückstand mit Äther aus. Das übrige Reinigungsverfahren entspricht dem des Hydrazides der entsprechenden Sauerstoffverbindung.

Das Monoisobutylsulfophosphinsäurephenylhydrazid ist, wie das S. 43 beschriebe Hydrazid, sehr voluminös und von gelblich-weisser Farbe, in Äther und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Aus Äther krystallisiert es in weissen Blättchen. Es schmilzt bei 128° bis 129° C.

Stickstoffbestimmung:

0,3141 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 757 mm und 17° C. 46 ccm. Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 16,96 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,66 %	16,96 %

Monoalkyldibromphosphine.

$$R - P = Br_2.$$

Da bei dem Phosportrichlorid der Austausch eines Chloratoms gegen ein Alkoholradikal gelungen war, lag es nahe, auch diesen Versuch beim Phosphortribromid auszuführen. Zu diesem Zweck wandte ich 15,0 g Quecksilberdiisoamyl und 50,0 g Phosphortribromid an, schmolz die Flüssigkeiten in einem Schiessrohr ein und erhitzte vier Stunden lang auf 200° C., da ich annahm, dass der Austausch glatter als beim Phosphortrichlorid von Statten gehen würde. Der Inhalt bestand wiederum aus einer fast farblosen Flüssigkeit und einem festen Bestandteil, welcher diesmal wahrscheinlich durch ausgeschiedenes freies Brom tief rot gefärbt war und zur Hauptmasse aus langen Krystallnadeln bestand. Wie zuvor bei der Darstellung der Alkyldichlorphosphine, so hatte ich auch hier Sorge getragen, jegliche Feuchtigkeit bei der Destillation von meinem Körper fern zu halten.

Da die Siedetemperaturen des Phosphortrichlorids und des Monoisoamyldichlorphosphins über hundert Grad auseinanderliegen, so nahm ich an, dass dies auch bei der Bromverbindung stattfinden würde. Das Phosphortribromid siedet bei einer Temperatur von 175° C., also fing ich die Anteile bis 190° C. gesondert auf, dann, um nicht durch

eine zu hohe Temperatur eventuell eine Zersetzung des Isoamyldibromphosphins herbeizuführen, evakuierte ich den Apparat — ich hatte bei der Aufstellung desselben dafür gleich Sorge getragen — bis auf 25—30 mm Druck und fraktionierte weiter. Entgegen meiner Annahme ging aber der Rest der Flüssigkeit bereits bei einer Temperatur von 85° bis 100° C. über, also entsprechend einer Temperatur von nicht ganz 200° C. bei normalem Druck.

Die übergegangene Flüssigkeit war klar, der Rückstand im Kolben gelb gefärbt. Die lästige Bildung einer organischen Quecksilberverbindung war nicht erfolgt, während eine solche bei der Destillation der Chlorphosphine immer stattfand.

Um zu erfahren, ob und wieviel von dem Isoamyldibromphosphin eigentlich entstanden sei, analysierte ich die beiden Fraktionen und erhielt Zahlen, welche beinahe dem reinen Phosphortribromid an Bromgehalt entsprachen:

Phosphortribromid	88,56 %	Brom,
erste Fraktion	84,95 %	„
zweite Fraktion	84,59 %	„
Amyldibromphosphin . . .	61,06 %	„

Ich erhielt so einmal 23,89 %, das andere Mal 23,53 % Brom mehr, als im gewünschten Amyldibromphosphin enthalten sein sollten.

Da nun durch Behandeln mit Wasser die phosphinige Säure, durch Eindampfen mit concentrierter Salpetersäure die Isoamylphosphinsäure aus dem Isoamyldibromphosphin analog der Chlorverbindung entstehen musste, so stellte ich bei meiner zweiten Fraktion diesen Versuch an und erhielt ganz gegen mein Erwarten eine ziemliche Quantität der betreffenden Säure. An der Hand dieses Versuches

stellte ich nun fest, wieviel Monoisoamyldibromphosphin sich eigentlich gebildet hatte.

Ein Molekül $C_5H_{11}PBr_2$ (271) liefert theoretisch ein Molekül $C_5H_{11}PO(OH)_2$ (152); dementsprechend mussten 7,2 g der zweiten Fraktion 4,05 g Säure ergeben.

Ich behandelte nun jene 7,2 g mit Wasser und Salpetersäure, dampfte die Lösung ein und erhielt 3,7 g unreine Säure, welche nach der Befreiung von Phosphorsäure, Salzsäure und Salpetersäure eine Trockensubstanz von 2,49 g lieferte.

$$4{,}05 \; : \; 2{,}49 \; = \; 100 : x$$

theoretische Menge: gefundene Menge:

$$x \; = \; 61{,}48$$

Ich erhielt also 61,48 % Isoamylphosphinsäure.

Da nun durch die nicht quantitativ ausführbare Reinigungsmethode selbstverständlich Verluste eingetreten waren, so war über 61,48 % Isoamyldibromphosphin in der zweiten Fraktion enthalten: ein Zeichen dafür, dass die Bildung des gewünschten Körpers sehr ausgiebig von Statten gegangen war.

Dass nun trotzdem ein so enorm hoher Gehalt an Brom durch die Analyse gefunden wurde, mag auf den Umstand zurückzuführen sein, dass sich wohl freie Bromwasserstoffsäure bei der hohen Temperatur im Schiessrohr gebildet hatte und dieselbe, gelöst in der Flüssigkeit, bei der Destillation mit übergegangen war.

Da aber bereits bei einer Temperatur von unter 200 ° C. bei Normaldruck das ganze Isoamyldibromphosphin übergegangen war, so muss dessen Siedepunkt nicht weit von dem des Phosphortribromids

entfernt liegen, infolge dessen eine Reindarstellung des gewünschten Körpers sehr schwer sein wird.

Auch aus der ersten Fraktion erhielt ich ziemlich viel von der Isoamylphosphinsäure, so dass es wohl der praktischste und billigste Weg ist, auf diese Weise, also vom Bromid ausgehend, die Monoalkylphosphinsäuren darzustellen.

Versuch zur Darstellung
der
Dialkylmonochlorphosphine.

$R_2 = P - Cl.$

Da A. Michaelis in seiner Arbeit: „Über Äthylchlorphosphin und dessen Homologen“ in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Band XIII, Seite 2174 darauf hinwies, dass wohl durch die Alkylquecksilberverbindungen stufenweise die Chloratome im Phosphortrichlorid ersetzbar wären, versuchte ich, ein zweites Alkoholradikal in das Phosphortrichlorid einzuführen.

Analog der Darstellungsweise der sekundären Chlorphosphine der aromatischen Reihe, erhitzte ich die primäre Verbindung, in diesem Fall das Monoäthyldichlorphosphin, sechzig Stunden auf 300° C. Der Inhalt der Röhre schien sich verändert zu haben, da an den Wandungen ein feiner schwarzer Belag zu sehen war. Die Flüssigkeit war hell geblieben. Ich unterwarf sie der fraktionierten Destillation und erhielt hauptsächlich Anteile, welche zwischen 110° und 125° C. übergingen, also bei der Siedetemperatur des Monoäthyldichlorphosphins; nur sehr wenig war bei etwas höherer Temperatur übergegangen. Es hatte sich also durch die hohe Temperatur der Inhalt der Schiessröhre nur wenig verändert.

In einem zweiten Falle liess ich 10,0 g Quecksilberdinormalpropyl und 5,0 g Mononormalpropyl-

dichlorphosphin fünf Stunden bei 230° C. auf einander im Schiessrohr einwirken. Der Inhalt stellte eine schwarze zähe Masse dar, welche in Mengen metallisches Quecksilber zu erkennen gab. Die Masse konnte man nicht in einen Kolben bringen, um sie der Destillation zu unterwerfen. Ich nahm eine Probe von dem Inhalte heraus und kochte dieselbe mit Wasser; die Lösung reagierte sauer und schied beim Erkalten feine Krystallblättchen ab: sie schmolzen bei 138° C., zeigten aber Quecksilberreaktion. Auch erhielt ich durch Ausschütteln mit Äther sauer reagierende Anteile, welche ebenfalls Quecksilber enthielten. Ich hatte nämlich die Absicht, eventuell die Dipropylphosphinsäure $(C_3H_7)_2PO \cdot OH$ darzustellen. Es war scheinbar eine vollkommene Zersetzung im Schiessrohr eingetreten und so der Versuch, die Dialkylchlorphosphine darzustellen, hinfällig geworden.

Bei der Bereitung der Monoalkyldichlorphosphine hatte ich stets Anteile erhalten, welche bedeutend höher siedeten, als die eigentlichen Monoalkylverbindungen. Ich versuchte eventuell aus diesen Fraktionen die Dialkylverbindungen zu gewinnen.

So untersuchte ich bei der Äthylverbindung die beiden Fraktionen, welche bei 183°—193° C. und 193° und 200° C. übergingen. In der ersten Fraktion fand ich 18,29 % Cl und in der zweiten 15,97 % Cl zu viel. Bei .der Normalpropylverbindung gingen die letzten Anteile bei 242°—244° C. über, sie wiesen 5,05 % Cl zu viel auf.

Es kann sein, dass vielleicht die Abnahme des Chlorgehalts und die hohe Siedetemperatur in der Oxydation der Körper zu den Monoalkyloxychlorphosphinen ihren Grund haben, andererseits ist wiederum die Annahme nicht ausgeschlossen, dass

doch die Dialkylchlorphosphine gebildet sind, aber von der Monoverbindung hartnäckig begleitet werden. Ich schliesse daher die Möglichkeit nicht ganz und gar aus, auf diese Weise zu den Dialkylverbindungen zu gelangen: man müsste nur von vornherein die Destillation im Kohlensäurestrom vornehmen und vielleicht den Inhalt der Schiessröhren längere Zeit und bei höherer Temperatur auf einander einwirken lassen.